

☐ Include in patent order

MicroPatent® Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

[no drawing available]



JP06016615

PRODUCTION OF FLUORINATED PHTHALONITRILE DERIVATIVE

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Inventor(s): ;KAIEDA OSAMU ;OKUMURA YASUNORI ;ITO HIDEKI

Application No. 04176633 , Filed 19920703 , Published 19940125

Abstract:

PURPOSE: To provide a method for efficiently producing the fluorinated phthalonitrile derivative in a high yield and in a good purity.

CONSTITUTION: 3,4,5,6-Tetrafluorophthananitrile is reacted with a nucleophilic substituent of formula I (X is O, S; Y is O, S, group of formula II, group of formula II), e.g. tetrafluorohydroquinone, in the presence of a basic substance in an organic solvent in a ratio of the nitrile the quinone of $\geq 8:1$, preferably 15-30:1, at -5 to 150°C, preferably 40-100°C, to produce a compound of formula IV, e.g. 1,4-bis(3,4-dicyano-2,5,6-trifluorophenoxy)tetrafluorobenzene. The fluorinated phthalonitrile derivative is useful as an intermediate raw material for optical materials, wiring board materials, photosensitive materials, liquid crystal materials, especially as an intermediate for the optical materials and the wiring board materials.

Int'l Class: C07C25554 C07C25330 C07C31914 C07C32362 B01J02712 B01J03102 C07B06100

MicroPatent Reference Number: 001973574

COPYRIGHT: (C) 1994 JPO



For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

元素分析値 (C₂₈F₁₄N₄O₂)

	C	N	F	S
計算値 (%)	46.55	7.76	36.82	8.88
実測値 (%)	47.18	8.03	37.48	8.95

MSスペクトル (EI) : m/e 722, 541

実施例7

実施例1と同様の装置を用い、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル44.0g (0.22mol) (テトラフルオロハイドロキノンに対して20倍モル)、トリエチルアミン2.4g (0.024mol) 及びアセトニトリル130gを加え還流温度(82~84.5℃)まで加熱した。その後、滴下装置よりテトラフルオロハイドロキノン2.0g (0.011mol) をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに還流温度で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、1, 4-ビス(3, 4-ジシアノ-2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの粗製品5.8gを得た(対テトラフルオロハイドロキノン粗収率97mol%)。

【0044】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果94%であった。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、純度99%の上記含フッ素テトラフルオロフタロニトリル誘導体が得られた。

【0045】比較例1

攪拌装置、冷却還流管、温度計及び滴下装置を備えた100ml四ツ口フラスコに、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル4.4g (0.022mol) (テトラフルオロハイドロキノンに対して2倍モル)、フッ化カリウム1.4g (0.024mol) 及びアセ

トニトリル40gを加え室温で攪拌し、そこへ滴下装置より、テトラフルオロハイドロキノン2.0g (0.011mol) をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに室温で1時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、1, 4-ビス(3, 4-ジシアノ-2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの粗製品5.6gを得た(対テトラフルオロハイドロキノン粗収率94mol%)。

【0046】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果45%であった。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、上記一般式(II)で表される含フッ素フタロニトリル誘導体を高収率、純度良くかつ効率よく製造する方法が提供される。

【0048】すなわち、比較例1に示すように、テトラフルオロハイドロキノン1モル部に対して、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを2モル部用いて反応を行うと、得られる粗製品の純度は45%と低いものである。それに対して、実施例1~7に示すように、上記一般式(I)の化合物1モル部に対して、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを少なくとも8モル部、好ましくは15~30モル部用いて反応を行う本発明によれば、得られる粗製品の純度は93~97%であり、引き続きカラムクロマトグラフィーにより精製することで、99%以上の高純度の含フッ素フタロニトリル誘導体を高収率で得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B01J 31/02	102	7821-4G		
C07B 61/00	300			

9

オロベンゼンの粗製品5.6gを得た(対テトラフルオロハイドロキノン粗収率94mol%)。

【0036】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果97%であった。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、純度99%の上記含フッ素フタロニトリル誘導体が得られた。

【0037】実施例4

実施例1と同様の装置を用い、3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリル37.4g(0.19mol) (テトラフルオロ-p-ベンゼンジチオールに対し20倍モル使用)、フッ化カリウム1.2g(0.021mol)及びアセトニトリル100gを加え還流温度(82~84.5℃)まで加熱した。その後滴下装置より、テトラフルオロ-p-ベンゼンジチオール2.0g*

元素分析値(C₂₂F₁₀N₄S₂)

	C	N
計算値(%)	46.00	9.75
実測値(%)	45.65	10.18

MSスペクトル(EI):m/e 574, 393

実施例5

実施例1と同様の装置を用い、3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリル24.2g(0.12mol) (4,4'-ジヒドロキシ-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニルに対して20倍モル使用)、フッ化カリウム0.77g(0.013mol)及びアセトニトリル80gを加え還流温度(82~84.5℃)まで加熱した。その後、滴下装置より4,4'-ジヒドロキシ-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル2.0g(0.006mol)をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに還流温度で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、4,4'-ビス(3,4-ジシアノ-2,5,6-トリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニルの粗製品4.1gを得た(対4,4'-ジヒドロキシ-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル粗収率98mol%)。

【0040】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果93%であった。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、純度99%の上記含フッ素フタロニトリル誘導体が得られた。精製した化合物の物性値は下記の通りである。

【0041】

10

* (0.009mol)をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに還流温度で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、1,4-ビス(3,4-ジシアノ-2,5,6-トリフルオロフェニルチオ)テトラフルオロベンゼンの粗製品5.0gを得た(対テトラフルオロ-p-ベンゼンジチオール粗収率93mol%)。

【0038】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果94%であった。得られた化合物をカラムクロマトにより精製し、純度99%の上記含フッ素フタロニトリル誘導体が得られた。精製した化合物の物性値は下記の通りである。

【0039】

元素分析値(C₂₈F₁₄N₄O₂)

	C	N	F
計算値(%)	48.72	8.12	38.53
実測値(%)	48.01	8.54	38.95

MSスペクトル(EI):m/e 690, 509

実施例6

実施例1と同様の装置を用い、3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリル22.1g(0.11mol) (4,4'-ジメチルカプト-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニルに対して20倍モル)、フッ化カリウム0.77g(0.013mol)、アセトニトリル80gを加え還流温度(82~84.5℃)まで加熱する。その後滴下装置より、4,4'-ジメチルカプト-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル2.0g(0.006mol)をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに還流温度で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3,4,5,6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、4,4'-ビス(3,4-ジシアノ-2,5,6-トリフルオロフェニルチオ)オクタフルオロビフェニルの粗製品3.8gを得た(対4,4'-ジメチルカプト-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル粗収率95mol%)。

【0042】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果95%であった。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、純度99%の上記含フッ素フタロニトリル誘導体が得られた。精製した化合物の物性値は下記の通りである。

【0043】

使用するのが好ましく、特に10重量%以上35重量%以下で使用するのが好ましい。濃度を低濃度で行った場合には、生産効率が低下する。高濃度で行った場合には、反応出発原料が溶解せず反応速度が低下し好ましくない。

【0028】本発明に用いる塩基性物質としては、この反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではなく、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムなどのアルカリ金属のフッ化物、フッ化カルシウムなどのアルカリ土類金属のフッ化物、あるいはトリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三級アミンなどを用いることが好ましく、特にフッ化カリウムを用いることが好ましい。

【0029】反応終了後は、例えば塩基性物質として、アルカリ金属のフッ化物、アルカリ土類金属のフッ化物を用いた場合には、反応溶液を濾過して塩基性物質とその塩を濾別した後、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することにより、上記一般式(II)で表される含フッ素フタロニトリル誘導体を得ることができる。また、例えば塩基性物質として、第三級アミンを用いた場合には、反応溶液から反応溶媒を留去したのち、生成物を酢酸エチルなどの溶媒に溶解させ、水でその溶液の洗浄を行う。その後溶媒と未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により留去することで、上記一般式(II)で表される含フッ素フタロニトリル誘導体を得ることができる。また、得られた含フッ素フタロニトリル誘導体は、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶などの公知の手段により容易に高純度に精製することができる。

【0030】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

【0031】

【実施例】

実施例1

攪拌装置、冷却還流管、温度計及び滴下装置を備えた300ml四ツ口フラスコに、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル44.0g (0.22mol) (テトラフルオロハイドロキノンに対し20倍モル使用)、フッ化カリウム1.4g (0.024mol) 及びアセトニトリル130gを加え還流温度(82~84.5℃)まで加熱した。その後、滴下装置よりテトラフルオロハイドロキノン2.0g (0.011mol)をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに還流温度で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、1, 4-ビス(3, 4-ジシアノー2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの粗製品5.9

gを得た(対テトラフルオロハイドロキノン粗収率99mol%)。

【0032】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果95%であった。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、純度99%の上記含フッ素フタロニトリル誘導体を得られた。精製した化合物の物性値は下記の通りである。

【0033】

元素分析値(C₂₂F₁₀N₄O₂)

	C	N	F
計算値(%)	48.73	10.33	35.04
実測値(%)	47.98	10.20	35.85
MSスペクトル(EI): m/e	542, 361, 181		

実施例2

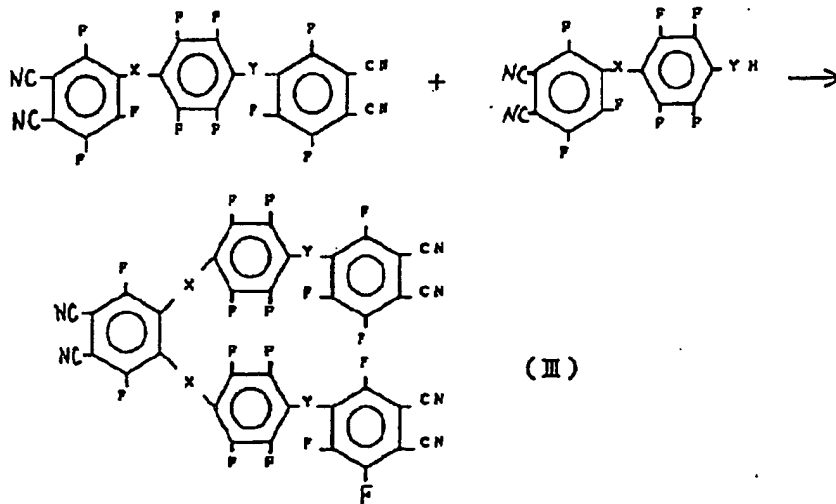
実施例1と同様の装置を用い、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル33.0g (0.17mol) (テトラフルオロハイドロキノンに対し15倍モル使用)、フッ化カリウム1.4g (0.024mol) 及びアセトニトリル60gを加え還流温度(82~84.5℃)まで加熱した。その後、滴下装置よりテトラフルオロハイドロキノン2.0g (0.011mol)をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに還流温度で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、1, 4-ビス(3, 4-ジシアノー2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンの粗製品5.6gを得た(対テトラフルオロハイドロキノン粗収率94mol%)。

【0034】得られた化合物の純度は、液体クロマトグラフィーにより測定した結果93%であった。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、純度99%の上記含フッ素フタロニトリル誘導体を得られた。

【0035】実施例3

実施例1と同様の装置を用い、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル66.0g (0.33mol) (テトラフルオロハイドロキノンに対し30倍モル使用)、フッ化カリウム1.4g (0.024mol) 及びアセトニトリル400gを加え50℃まで加熱した。その後、滴下装置よりテトラフルオロハイドロキノン2.0g (0.011mol)をアセトニトリル20gに溶解させた溶液を1時間で滴下した。その後さらに50℃で4時間反応させた。反応終了後、フッ化カリウムとその塩を濾別し、濾液を蒸発乾固し、さらに未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを蒸留により除去することで、1, 4-ビス(3, 4-ジシアノー2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)テトラフル

5
スキーム B



【0021】(ただし、各スキーム中のX及びYは前記と同じ意味を有する)

本発明者らは、上記一般式(I)で表される化合物に対し 20
て3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを大過剰に用いることにより、反応時に逐次的に生成する上記一般式(III)で表される化合物の生成を抑制することができ、上記一般式(II)で表される目的化合物を高収率でしかも高純度で得ることを見出した。具体的には、反応する際に、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルは、上記一般式(I)で表される化合物1モル部に対して、少なくとも8モル部用いることが好ましい。上限の量については特に制限はないが反応効率などを考慮すれば8~50モル部の範囲、特に15~30モ 30
ル部の範囲で用いるのが好ましい。3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルの使用量が少ない場合には、おもに上記一般式(III)で表される副生成物の生成割合が増加し、上記一般式(II)で表される含フッ素フタロニトリル誘導体の収率及び純度が低下する。また使用量が多い場合には、未反応の3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルの精製方法が煩雑になり、また、生産効率が低下するので好ましくない。

【0022】反応形態としては、塩基性物質を含んだ 40
3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル溶液中に、上記一般式(I)の溶液を滴下する方法で行うことが好ましい。その方法により、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルが常に過剰の状態を保つことができ、上記一般式(III)で表される副生成物の生成を抑制できる。

【0023】反応温度は、-5~150℃の範囲で行うのが好ましく、特に40~100℃の範囲で行うのが好ましい。反応温度が、低温度である場合には、生産効率が低下する。高温である場合には、反応の制御が困難になり好ましくない。

【0024】反応時間は、使用する溶媒、反応温度などにより異なるが、通常1~26時間の範囲で行うのが望ましい。

【0025】本発明における、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルと反応させる出発原料である上記一般式(I)で表される化合物と、反応によって得られる上記一般式(II)で表される化合物を具体的に示すと、出発原料としてテトラフルオロヒドロキノンは1, 4-ビス(3, 4-ジシアノ-2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンが得られ、以下同様に、テトラフルオロ-p-ベンゼンジチオールからは1, 4-ビス(3, 4-ジシアノ-2, 5, 6-トリフルオロフェニルチオ)テトラフルオロベンゼンが得られ、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニルからは4, 4'-ビス(3, 4-ジシアノ-2, 5, 6-トリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニルが得られ、4, 4'-ジメルカプト-2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニルからは4, 4'-ビス(3, 4-ジシアノ-2, 5, 6-トリフルオロフェニルチオ)オクタフルオロビフェニルがそれぞれ得られる。

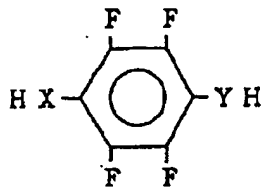
【0026】本発明において、有機溶媒としては、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリル、上記一般式(I)で表される化合物及び反応目的物質である上記一般式(II)で表される化合物に対して不活性な有機溶媒を用いる。例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等の有機溶媒を用いることが好ましく、特にアセトニトリルを用いると反応収率が高まるので好ましい。

【0027】3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルと上記一般式(I)で表される化合物を合わせたものの溶媒中での濃度は、5重量%以上45重量%以下で 50

(1) :

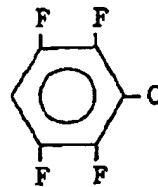
【0010】

【化7】

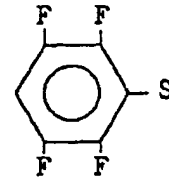


(I)

* 【化8】



又は



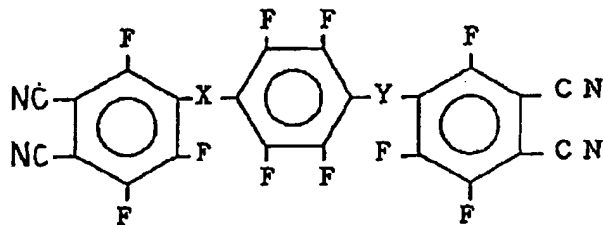
【0013】を示す)で表される求核置換体と、塩基性物質の存在下、有機溶媒中で反応させて下記一般式(I)

【0011】(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、

【0012】

【0014】

* 【化9】

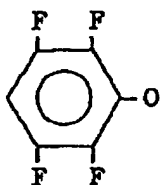


(II)

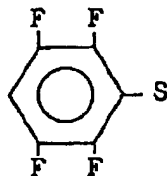
【0015】(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、

【0016】

【化10】



又は



20※ル誘導体を製造するに際して、該求核置換体1モル部に対して、3、4、5、6-テトラフルオロフタロニトリルを少なくとも8モル部用いることを特徴とする含フッ素フタロニトリル誘導体の製造方法を提供する。

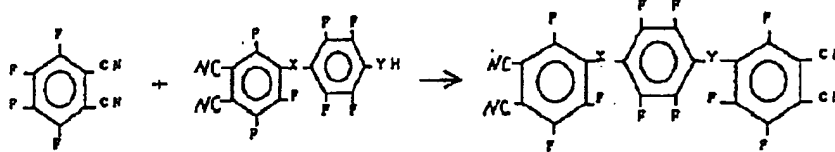
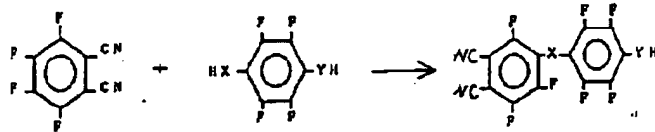
【0018】下記スキーム(A)に示す反応経路に従って上記一般式(II)の含フッ素フタロニトリル誘導体を得られる。しかし、下記スキーム(B)に示す反応経路に従った場合には下記一般式(III)に示す副生成物が生ずる。

【0019】

【0017】を示す)で表される含フッ素フタロニトリル※30

【化11】

スキームA



【0020】

【化12】

1

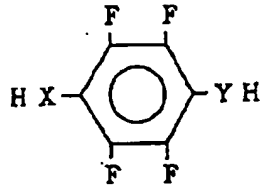
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロ

ニトリルを下記一般式(I):

【化1】

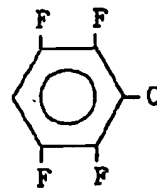


(I)

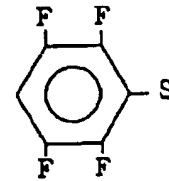
(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Yは酸素*

*原子、硫黄原子、

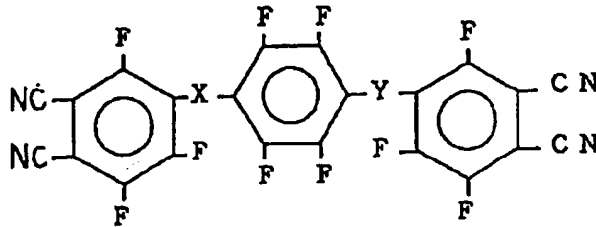
【化2】



又は

を示す)で表される求核置換体と、塩基性物質の存在
10 下、有機溶媒中で反応させて下記一般式(II):

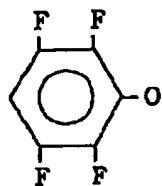
【化3】



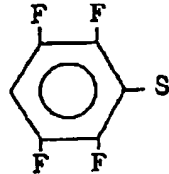
(II)

(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Yは酸素
原子、硫黄原子、

【化4】



又は

を示す)で表される含フッ素フタロニトリル誘導体を製
造するに際して、該求核置換体1モル部に対して、3、※※4、5、6-テトラフルオロフタロニトリルを少なくと
20 も8モル部用いることを特徴とする含フッ素フタロニ
トリル誘導体の製造方法。【請求項2】 40℃~100℃の温度範囲で反応させ
ることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素フタロニ
トリル誘導体の製造方法。

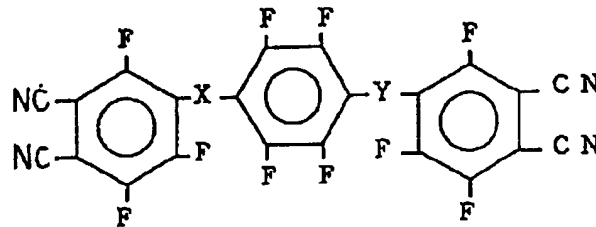
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、下記一般式(II):

【0002】

【化5】

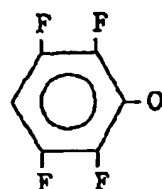


(II)

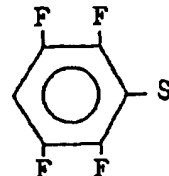
【0003】(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表
し、Yは酸素原子、硫黄原子、

【0004】

【化6】



又は

【0005】を示す)で表される含フッ素フタロニトリ
ル誘導体の製造方法に関するものである。【0006】本発明にかかる含フッ素フタロニトリル誘
導体は、光学材料、配線基盤材料、感光材料、液晶材料等の中間原料として有用である。特に、光学材料、配線
基盤材料として用いられる含フッ素ポリイミドの中間体
として有用である。

40 【0007】

【従来の技術】本発明にかかる上記一般式(II)で表され
る含フッ素フタロニトリル誘導体の製造方法に関する記
載は文献に見当たらない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、含フ
ッ素フタロニトリル誘導体を高収率、純度良くかつ効率
よく製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、3、4、5、
50 6-テトラフルオロフタロニトリルを下記一般式

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-16615

(43) 公開日 平成6年(1994)1月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 255/54		6917-4H		
253/30				
319/14				
323/62		7419-4H		
// B 0 1 J 27/12		9342-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-176633

(22) 出願日 平成4年(1992)7月3日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 海江田 修

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒筑波研究所内

(72) 発明者 奥村 康則

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒筑波研究所内

(72) 発明者 伊東 秀記

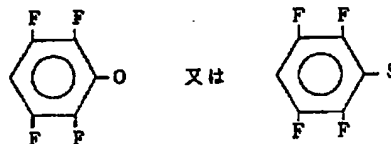
茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒筑波研究所内

(54) 【発明の名称】 含フッ素フタロニトリル誘導体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

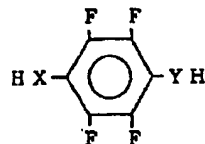
【目的】 含フッ素フタロニトリル誘導体を高収率、純度良くかつ効率よく製造する方法を提供する。

【構成】 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを

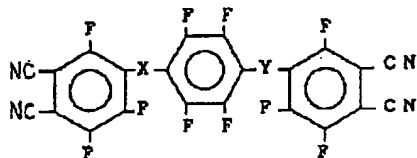


を示す)

の含フッ素フタロニトリル誘導体を製造する。求核置換体1モル部に対して、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタロニトリルを少なくとも8モル部用いる。



の求核置換体と、塩基性物質の存在下、有機溶媒中で反応させて



(式中、X、YはO、S